

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-155860
(P2001-155860A)

(43)公開日 平成13年6月8日(2001.6.8)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 0 5 B 33/12		H 0 5 B 33/12	C 3 K 0 0 7
C 0 9 K 11/06	6 0 2	C 0 9 K 11/06	6 0 2
	6 1 0		6 1 0
	6 3 5		6 3 5
	6 5 0		6 5 0

審査請求 有 請求項の数4 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-229009(P2000-229009)

(22)出願日 平成12年7月28日(2000.7.28)

(31)優先権主張番号 特願平11-262318

(32)優先日 平成11年9月16日(1999.9.16)

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000004260

株式会社デンソー

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

(72)発明者 鈴木 晴規

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
社デンソー内

(72)発明者 加藤 哲弥

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
社デンソー内

(74)代理人 100100022

弁理士 伊藤 洋二 (外2名)

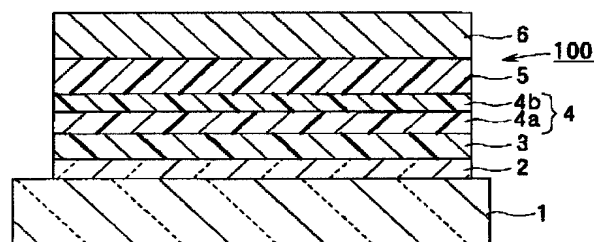
Fターム(参考) 3K007 AB00 CA01 CB01 CB03 DA00
DB03 EB00 FA01

(54)【発明の名称】 有機EL素子

(57)【要約】

【課題】 積層発光層タイプの有機EL(エレクトロルミネッセンス)素子において、印加電流量の変化や発光時間の経過に伴う発光色の色度変化を防止する。

【解決手段】 有機EL素子100は、陽極2と陰極6との間に有機化合物を含む発光層4が挟持されてなり、発光層4は、正孔輸送性材料を母材として第1の蛍光材料が含有されている正孔輸送性発光層4aと、電子輸送性材料を母材として第2の蛍光材料が含有されている電子輸送性発光層4bとが直接接して積層され、両発光層4a、4bを同時に発光させるものである。ここで、正孔輸送性発光層4aと電子輸送性発光層4bとの発光色の発光スペクトルが互いに略同じになるように、第1及び第2の蛍光材料を共に2種類以上の蛍光材料よりなるものとする。



1:基板
2:陽極
3:正孔注入層
4:発光層
4a:正孔輸送性発光層
4b:電子輸送性発光層
5:電子注入層
6:陰極
100:EL素子

【特許請求の範囲】

【請求項1】 陽極(2)と陰極(6)とからなる一対の電極(2、6)間に有機化合物を含む発光層(4)を配置した有機EL素子において、前記発光層(4)を、第1の蛍光材料が添加された正孔輸送性材料を母材とす正孔輸送性発光層(4a)と、第2の蛍光材料が添加された電子輸送性材料を母材とする電子輸送性発光層(4b)と、により構成し、前記正孔輸送性発光層(4a)と前記電子輸送性発光層(4b)とを同時に発光させてこれら両発光層からの発光色を混色として認識させるようにし、前記正孔輸送性発光層(4a)から発光される発光色の発光スペクトルと前記電子輸送性発光層(4b)から発光される発光色の発光スペクトルとが略同じになるように、前記正孔輸送性発光層(4a)及び前記電子輸送性発光層(4b)の前記第1の蛍光材料、第2の蛍光材料は共に2種類以上の蛍光材料よりなることを特徴とする有機EL素子。

【請求項2】 陽極(2)と陰極(6)とからなる一対の電極(2、6)間に有機化合物を含む発光層(4)が挟持されてなり、前記発光層(4)は、前記陽極(2)側に位置し正孔輸送性材料を母材として第1の蛍光材料が含有されている正孔輸送性発光層(4a)と、前記陰極(6)側に位置し電子輸送性材料を母材として第2の蛍光材料が含有されている電子輸送性発光層(4b)とが積層された構造を有しており、前記正孔輸送性発光層中の前記第1の蛍光材料と前記電子輸送性発光層中の前記第2の蛍光材料とを同時に発光させるようにした有機EL素子であって、前記第1の蛍光材料及び前記第2の蛍光材料は共に、同じ濃度比の同じ2種類以上の蛍光材料よりなることを特徴とする有機EL素子。

【請求項3】 前記第1及び第2の蛍光材料を構成する各蛍光材料の固体状態の蛍光ピーク波長は、前記正孔輸送性材料及び前記電子輸送性材料の固体状態の蛍光ピーク波長に対して、同じ波長領域かまたは長波長領域に位置することを特徴とする請求項1または2に記載の有機EL素子。

【請求項4】 前記正孔輸送性発光層(4a)と前記電子輸送性発光層(4b)とは直接接しており、前記正孔輸送性材料及び前記電子輸送性材料の固体状態の蛍光ピーク波長は、共に380nm以上510nm未満の範囲にあることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1つに記載の有機EL素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、陽極と陰極とからなる一対の電極間に挟持された有機化合物を含む発光層が2層積層された構造をなし、2層の発光層を同時発光

させることにより多色発光を行なう有機EL(エレクトロルミネッセンス)素子に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、この種の2層の発光層を同時発光させることにより多色発光する有機EL素子(以下、積層発光層タイプという)として、特開平8-78163号公報に記載のものがある。これは、互いに異なる発光色を有する正孔輸送性発光層(陽極側に位置する)と電子輸送性発光層(陰極側に位置する)とをキャリア再結合領域制御層(キャリアブロック層)を挟んで積層した構造としたものである。

【0003】そして、この積層発光層タイプにおいては、正孔輸送性発光層と電子輸送性発光層からの発光を同時に得ることにより多色発光を行い、両発光が総合された発光色(混色)が白色となるようにしている。

【0004】ここで、正孔輸送性発光層及び電子輸送性発光層は、各々、母材としての正孔輸送性材料及び電子輸送性材料に、互いに異なる発光色を有する蛍光材料(ドーパント)を含有したものが用いられる。なお、通常、有機EL素子においては、母材及びドーパント共に、固体状態で蛍光性を有する材料が用いられる。

【0005】かかる積層発光層タイプの有機EL素子は、次のように多色発光を行なう。即ち、一対の電極(陽極、陰極)から正孔輸送性発光層に正孔(ホール)を注入し、電子輸送性発光層に電子を注入し、介在するキャリア再結合領域制御層を介して、両発光層内に正孔と電子の再結合により励起子を発生させる。この励起子から各母材もしくは各蛍光材料にエネルギーが付与され、発光する。

【0006】ここで、キャリア再結合領域制御層はホールブロック性を有し、膜厚を変えることで上記両発光層間におけるキャリア(正孔、電子)の移動を制御し、キャリアの再結合領域を、どちらか片方の発光層としたり両発光層としたりというように適宜制御できる。つまり、適切な膜厚に設定することで、異なる発光色を持つ両発光層を同時に発光させ、多色発光が行なわれる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、本発明者の検討によれば、上記従来公報に記載されているような積層発光層タイプの有機EL素子においては、次のような問題が発生することがわかった。1つは、発光層に印加される電流量に応じて発光色が微妙に変化するという問題である。この問題について図13を参照して述べる。

【0008】EL素子において発光輝度を異ならせて使用する場合、発光層に印加される電流値も異なってくる。例えば、使用環境が昼の場合と夜の場合と輝度を変える場合などである。

【0009】図13において、Aは正孔輸送性発光層の蛍光材料による蛍光ピーク、Bは電子輸送性発光層の蛍

光材料による蛍光ピークを示す。例えば、図13(a)に示す様に、高い電流値(例えば $100\text{mA}/\text{cm}^2$)において、一方のピークAの強度が大きく、他方のピークBの強度が小さい状態で混色が得られているとする。

【0010】ここで、発光層に印加される電流値を小さくする(例えば $1\text{mA}/\text{cm}^2$)と、図13(b)に示す様に、両ピークA及びBの大小が逆転する。すると、両発光層による混色の色度が変化してしまう。

【0011】これは、電流値が変わると、各母材及び蛍光材料のエネルギー準位の違いから電子と正孔の供給バランスが崩れ、正孔輸送性発光層と電子輸送性発光層とで電子と正孔の再結合量が変わり、結果的に各発光層で発光量が変化するためと考えられる。

【0012】また、2つ目の問題は、一定の直流電流を印加して発光を継続させる場合でも、発光色の色度が微妙に経時変化することである。これは、長時間(例えば1万時間)の電流印加及び発光により発光層を構成する有機物が分解する等によって、正孔輸送性発光層と電子輸送性発光層との間に何らかの障壁が形成されるためであると考えられる。

【0013】そして、この障壁により電子と正孔の供給バランスが崩れ、上述のように、結果的に各発光層で発光量が変化し、図13と同様のピーク変化現象が起こり、色度変化が起こると考えられる。

【0014】本発明は上記のような本発明者が見出した問題に基づいてなされたものであり、積層発光層タイプの有機EL素子において、印加電流量の変化や発光時間の経過に伴う発光色の色度変化を防止することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、請求項1記載の発明では、陽極(2)と陰極(6)とからなる一対の電極(2、6)間に有機化合物を含む発光層(4)を配置した有機EL素子において、発光層(4)を、第1の蛍光材料が添加された正孔輸送性材料を母材とする正孔輸送性発光層(4a)と、第2の蛍光材料が添加された電子輸送性材料を母材とする電子輸送性発光層(4b)とにより構成し、正孔輸送性発光層(4a)と電子輸送性発光層(4b)とを同時に発光させてこれら両発光層からの発光色を混色として認識させるようにし、正孔輸送性発光層(4a)から発光される発光色の発光スペクトルと電子輸送性発光層(4b)から発光される発光色の発光スペクトルとが略同じになるように、正孔輸送性発光層(4a)及び電子輸送性発光層(4b)の第1の蛍光材料、第2の蛍光材料を共に2種類以上の蛍光材料よりなるものとしたことを特徴としている。

【0016】本発明によれば、正孔輸送性及び電子輸送性の両発光層における電子及び正孔の供給バランスが崩れたとしても、正孔輸送性発光層から発光される発光色

の発光スペクトルと電子輸送性発光層から発光される発光色の発光スペクトルとが略同じであるため、正孔輸送性及び電子輸送性の両発光層による混色の色度の変化は殆ど発生しない。よって、本発明によれば、印加電流量の変化や発光時間の経過に伴う発光色の色度変化を防止することができる。

【0017】また、請求項2記載の発明では、陽極

(2)と陰極(6)とからなる一対の電極(2、6)間に挟持された有機化合物を含む発光層(4)を、陽極(2)側に位置し正孔輸送性材料を母材として第1の蛍光材料が含有されている正孔輸送性発光層(4a)と、陰極(6)側に位置し電子輸送性材料を母材として第2の蛍光材料が含有されている電子輸送性発光層(4b)との積層構造とし、該第1の蛍光材料と該第2の蛍光材料とを同時に発光させるようにした有機EL素子であって、これら第1及び第2の蛍光材料を共に、同じ濃度比の同じ2種類以上の蛍光材料よりなるものとしたことを特徴としている。

【0018】本発明によれば、素子の発光色の色度は、同時に発光する第1及び第2の蛍光材料における2種類以上の蛍光材料の各発光色の混色として決まる。そして、第1及び第2の蛍光材料を、共に、同じ濃度比の同じ2種類以上の蛍光材料より構成しているから、両発光層における電子及び正孔の供給バランスが崩れたとしても、第1及び第2の蛍光材料のそれぞれの発光色は、実質的に同じように変化する。よって、本発明によれば、印加電流量の変化や発光時間の経過に伴う発光色の色度変化を防止することができる。

【0019】ここで、第1及び第2の蛍光材料を同時発光させることは、請求項3記載の発明のようにすればよい。即ち、請求項3の有機EL素子においては、第1及び第2の蛍光材料を構成する各蛍光材料の固体状態の蛍光ピーク波長が、正孔輸送性発光層(4a)の母材である正孔輸送性材料及び電子輸送性発光層(4b)の母材である電子輸送性材料の固体状態の蛍光ピーク波長に対して、同じ波長領域かまたは長波長領域に位置することを特徴としている。

【0020】各発光層において正孔と電子の再結合により発生する励起子のエネルギーは、この再結合が行なわれる発光層の母材のエネルギーギャップ(伝導帯最低準位と価電子帯最高準位との差)に依存する。また、このエネルギーギャップは、母材の発光色波長、即ち材料の固体状態の蛍光ピーク波長に依存し、短波長領域となるほど(つまり赤→緑→青の順に)エネルギーギャップが大きくなる。

【0021】本発明では、両発光層において、母材の固体状態の蛍光ピーク波長が蛍光材料と同じ波長領域か短波長領域にあるため、母材の持つエネルギーが蛍光材料の持つエネルギーより大きくなる。そのため、各発光層にて発生した励起子のエネルギーは、各発光層内部にて

母材から蛍光材料へ容易に移動でき、両発光層における蛍光材料の同時発光を効率よく行うことができる。

【0022】また、本発明者の検討によれば、正孔輸送性発光層と電子輸送性発光層とを、従来のようにキャリア再結合領域制御層を介在させて積層した場合、両発光層で同時発光させるためにキャリア再結合領域制御層の層厚を最適に制御することは容易でないことがわかった。

【0023】そこで、両発光層を直接接した積層構造としたものを検討したが、両発光層のエネルギー準位が異なる場合には、両発光層の界面を超えて電子及び正孔が移動しにくいと、両発光層で正孔と電子の再結合を行うことが難しく、両発光層の同時発光を実現しにくいことがわかった。

【0024】請求項4記載の発明は、この知見に基づいてなされたもので、請求項1～請求項3の有機EL素子において、正孔輸送性発光層(4a)と電子輸送性発光層(4b)とを直接接した積層構造とし、正孔輸送性材料及び電子輸送性材料の固体状態の蛍光ピーク波長を、共に380nm以上510nm未満の範囲としたことを特徴としている。それにより、請求項1～請求項3の発明の効果に加えて、次のような効果を奏する。

【0025】本発明では、両発光層の各々の母材の固体状態の蛍光ピーク波長を、共に380nm以上510nm未満の範囲、つまりEL素子において通常、青色波長領域とされる範囲にしているため、両発光層のエネルギー準位を同程度とでき、正孔及び電子が両発光層の界面を越えて両発光層に移動しやすくなることができ、両発光層の同時発光をより効果的に実現できる。

【0026】また、本発明では、両発光層の各母材の固体状態の蛍光ピーク波長を、可視光領域における最も短波長側である上記青色波長領域としているため、ドーパントである蛍光材料を、青、緑、赤の各色領域つまり可視光領域全域から任意に選択することができ、両発光層の同時発光による混色として、任意な表示色を得ることができる。

【0027】なお、上記各手段の括弧内の符号は、後述する実施形態に記載の具体的手段との対応関係を示す一例である。

【0028】

【発明の実施の形態】以下、本発明を図に示す実施形態について説明する。本実施形態は、正孔輸送性発光層と電子輸送性発光層とが直接接した構造を有する有機EL素子において、両発光層からの同時発光により、総合された発光色として混色発光を行なうEL素子に適用されたものとして説明する。

【0029】図1は、本実施形態に係るEL素子100の断面構成を示す説明図である。なお、以下、本実施形態に述べる材料は公知のものであるが、代表的なものについては、図2ないし図4に、その主骨格を表す。

【0030】1は、可視光に対して透明性を有する基板であり、例えばガラス等から構成される。基板1の一面上には、透明性を有する導電膜からなる陽極2が形成されている。陽極2は、例えばインジウム-錫の酸化物

(ITO)から構成することができ、その膜厚は例えば100nm～1μm程度であり、好ましくは150nm程度とできる。

【0031】陽極2の上には、正孔輸送性(正孔注入性)の有機材料から構成された正孔注入層3が積層形成されている。この膜厚は10nm～100nm程度であり、好ましくは20nm程度とできる。

【0032】この有機材料は、正孔輸送性を有する材料であればよく、特に材料を限定するものではないが、具体的には、ジフェニル骨格及び図2に示す様な、トリフェニルアミン骨格、スチリルアミン骨格、ヒドラジン骨格、ピラゾリン骨格、カルバゾール骨格、トリフェニルメタン骨格、トリールアミン骨格、芳香族ジアミン骨格(図示例ではオキサジアゾール骨格)を有する材料等が適用可能である。

【0033】正孔注入層3の上には、発光層4が形成されている。発光層4は、全体の膜厚が例えば10nm～30nm程度(好ましくは20nm程度)であり、陽極2側に位置し正孔輸送性材料を母材(主材料)として蛍光材料(ドーパント)が含有されている正孔輸送性発光層4aと、陰極6側に位置し電子輸送性材料を母材(主材料)として蛍光材料(ドーパント)が含有されている電子輸送性発光層4bとが直接接して積層された構造となっている。ここで、正孔輸送性発光層4aの蛍光材料が本発明でいう第1の蛍光材料、電子輸送性発光層4bの蛍光材料が本発明でいう第2の蛍光材料に相当する。

【0034】各発光層4a、4bの母材である正孔輸送性材料及び電子輸送性材料は、共に固体状態の蛍光ピーク波長が、380nm以上510nm未満(青色波長領域)である。母材である正孔輸送性材料は価電子帯最高準位が-5.6eV以上であるものを用いる。具体的な例を示すと、正孔輸送性でかつ青色の蛍光を示すトリフェニルアミン骨格(図2参照)を有する材料、芳香族ジアミン誘導体、等を挙げることが出来る。

【0035】一方、母材である電子輸送性材料は伝導帯最低準位が-2.7eV以下であるものを用いる。具体的な例を示すと、電子輸送性でかつ青色の蛍光を示すベンゾオキサジアゾールフェライト亜鉛錯体(ZnBOX)などの金属錯体、ジスチリルベンゼン誘導体、オキサジアゾール骨格を有する材料(以上、図3参照)やスピロ化合物、等を挙げることが出来る。

【0036】さらに、本実施形態では、正孔輸送性発光層4bの蛍光材料(第1の蛍光材料)と電子輸送性発光層4bの蛍光材料(第2の蛍光材料)とが同時発光するのであるが、これら第1及び第2の蛍光材料を共に、正孔輸送性発光層4aから発光される発光色の発光スペク

トルと電子輸送性発光層4bから発光される発光色の発光スペクトルとが略同じになるように、2種類以上の蛍光材料よりなるものとしている。

【0037】ここで、正孔輸送性発光層4aから発光される発光色の発光スペクトルと電子輸送性発光層4bから発光される発光色の発光スペクトルとが略同じになるようにするためには、第1及び第2の蛍光材料を共に、同じ濃度比の同じ2種類以上の蛍光材料よりなるものとするのが好ましい。

【0038】用いられる蛍光材料は特に限定するものではないが、青色系蛍光材料（固体状態の蛍光ピーク波長が380nm以上510nm未満）としては、ペリレン（図4参照）やテトラフェニルブタジエン（TPB）等がある。また、オレンジや赤系の蛍光材料（固体状態の蛍光ピーク波長が480nm以上700nm未満）としては、4-（ジシアノメチレン）-2-メチル-6-（p-ジメチルアミノスチリル）-4H-ピラン（DCM1、図4参照）、ナイルレッド（Nile Red）やユーロピウム錯体等がある。

【0039】また、各発光層4a、4bのドーパントである蛍光材料は、その固体状態の蛍光ピーク波長が、正孔輸送性発光層4aの母材である正孔輸送性材料及び電子輸送性発光層4bの母材である電子輸送性材料の固体状態の蛍光ピーク波長に対して、同じ波長領域または長波長領域に位置するものを用いる。

【0040】ここで、本発明でいう固体状態の蛍光ピークとは、明確なピーク（線スペクトル）でなくとも、幅を持ったバンドスペクトルであればよい。バンドスペクトルの一例を上記ZnBOXの発光スペクトルとして、図5に示す。

【0041】そして、発光層4の上つまり電子輸送性発光層4bの上には、電子輸送性（電子注入性）の有機材料から構成された電子注入層5が積層形成されている。この膜厚は10nm～100nm程度であり、好ましくは50nm程度とできる。

【0042】この材料は、電子輸送性を有する材料であれば良く、特に材料を限定するものではないが、具体的には、図3に示す様な、金属錯体系の材料、オキサジアゾール骨格を有する材料、ペリレン誘導体、ジスチリルベンゼン誘導体などが適用可能である。

【0043】電子注入層5の上には、陰極6が積層形成されている。その膜厚は、100nm～1μm程度である。また、構成材料としては、LiF/AlやLi₂O/Alなどの2層構造、もしくはMgとAg、AlとLiなどの金属原子の混合層を用いることが可能である。このように、EL素子100は、基板1上の一対の電極2、6間に、各注入層3、5を介して発光層4が挟持された構成を有する。

【0044】なお、陽極2から正孔注入層3へ正孔をスムーズに注入するためには、正孔注入層3の伝導帯最低

準位と陽極2のイオン化ポテンシャルとを近づけることが好ましい。例えば、ITOからなる陽極2の表面を紫外線（UV）洗浄することで、陽極2のイオン化ポテンシャルを変えることができる。

【0045】また、正孔注入層3を2層以上として、伝導帯最低準位が陽極2のイオン化ポテンシャルに近い材料を、陽極2に接するようにしてもよい。この陽極2側の層としては、具体的には、トリールアミン骨格（図2参照）を有する材料や、銅フタロシアニン（図3参照）等の材料を用いることが好ましい。

【0046】同様に、陰極6から電子注入層5へ電子をスムーズに注入するために、電子注入層5を2層以上の有機材料から構成してもよい。この場合、電子輸送性の高い材料を、陰極6に接するようにするのが好ましい。

【0047】この陰極6側の層としては、具体的には、アルミキノリノール錯体などの材料を用いることが好ましい。また、正孔注入層3と正孔輸送性発光層4aの母材（正孔輸送性材料）、電子注入層5と電子輸送性発光層4bの母材（電子輸送性材料）は、各々、同一の材料を用いることが可能である。

【0048】かかる構成を有するEL素子100は、基板1上に、公知の蒸着法やスパッタリング法等を用いて、陽極2、正孔注入層3、正孔輸送性発光層4a、電子輸送性発光層4b、電子注入層5、陰極6の順に、成膜することで形成される。なお、母材に蛍光材料がドーパされた正孔輸送性発光層4a及び電子輸送性発光層4bは、母材と蛍光材料との共蒸着により成膜できる。

【0049】そして、EL素子100においては、一対の電極2、6間に電圧（例えば数V～数十V）を印加することにより、陽極2から正孔注入層3を介して正孔輸送性発光層4aに正孔を注入し、陰極6から電子注入層5を介して電子輸送性発光層4bに電子を注入する。

【0050】ここにおいて、両発光層4a、4bにおける各母材の固体状態の蛍光ピーク波長を、共に380nm以上510nm未満の範囲にしているため、両母材のエネルギー準位の差は小さく、キャリア（正孔、電子）は両発光層4a、4bの界面を越えて両発光層4a、4bに移動して再結合し、励起子を生成する。

【0051】また、両発光層4a、4bにおいて、各蛍光材料の固体状態の蛍光ピーク波長が、両発光層4a、4bの各母材の固体状態の蛍光ピーク波長と同じ波長領域か短波長領域にあるため、母材の持つエネルギーが蛍光材料の持つエネルギーより大きくなる。

【0052】そのため、その大きさが母材に依存する励起子のエネルギーは、これと同程度かもしくは小さいエネルギーを有する各蛍光材料に対して、同じ発光層内にて移動するか又は両発光層4a、4bの界面を越えて他方の発光層に移動することにより伝達される。

【0053】そして、両発光層4a、4bにおける各蛍光材料は、励起子のエネルギーを授受し、各々の固体状

10

20

30

40

50

態の蛍光ピーク波長に応じた発光色にて同時発光する。即ち、正孔輸送性発光層4bにて第1の蛍光材料から発光が行われ、電子輸送性発光層4bにて第2の蛍光材料から発光が行われる。そして、素子の発光色は、同時に発光する第1及び第2の蛍光材料における2種類以上の蛍光材料の各発光色の混色として得られる。

【0054】このように、本実施形態の発光層4は、電界印加時に、陽極2または正孔注入層3から正孔を注入することが可能であり、かつ陰極6または電子注入5から電子が注入できる注入機能、注入したキャリア（正孔、電子）を電界の力で移動させる輸送機能、電子と正孔の再結合の場を提供しこれを発光につなげる発光機能を有している。なお、電子の注入されやすさと正孔の注入されやすさには違いがあっても構わない。

【0055】ところで、本実施形態によれば、同時に発光する両発光層4a、4bからの発光色を混色として認識させるにあたって、正孔輸送性発光層4aから発光される発光色の発光スペクトルと電子輸送性発光層4bから発光される発光色の発光スペクトルとが略同じになるように、正孔輸送性発光層4a及び電子輸送性発光層4bの第1の蛍光材料、第2の蛍光材料を共に2種類以上の蛍光材料よりなるものとしたことを特徴としている。

【0056】このことは、具体的にいうならば、正孔輸送性発光層4aから発光される発光色が赤色系ならば、電子輸送性発光層4bから発光される発光色も赤色系であるということであり、各発光層4a、4bからの発光色が同色系であるならば、両発光層4a、4bの発光スペクトルは略同じであるようなレベルとなっているということである。

【0057】例えば、最も色変化の激しい白色についていうならば、一般の表示装置において、色度座標の変化がX座標、Y座標ともに0.03以下程度であるならば、実質的に色度変化は無いものとすることができる。本実施形態において、「正孔輸送性発光層4aから発光される発光色の発光スペクトルと電子輸送性発光層4bから発光される発光色の発光スペクトルとが略同じ」ということは、このようなレベルのことを言うものである。

【0058】そして、上記レベルを満足する本実施形態によれば、正孔輸送性及び電子輸送性の両発光層4a、4bにおける電子及び正孔の供給バランスが崩れたとしても、正孔輸送性及び電子輸送性の両発光層4a、4bの発光色は略同色であり、両発光層4a、4bによる混色の色度の変化は殆ど発生しない。よって、本実施形態によれば、印加電流量の変化や発光時間の経過に伴う発光色の色度変化を防止することができる。

【0059】このような本実施形態の効果について、図6を参照して詳細に述べる。図6は、積層発光層タイプの有機EL素子におけるエネルギーダイアグラムを示す図である。この図6において、まず、従来の場合、例え

ば、正孔輸送性発光層4aを赤色発光層、電子輸送性発光層4を青色発光層とした場合を考える。この場合、電子（図6中、丸で囲んだ一印で示す）は陰極から電子注入層5を通して電子輸送性発光層（青色発光層）4bへ入り、さらに正孔輸送性発光層（赤色発光層）4aへも入る。

【0060】また、正孔（ホール、図6中、丸で囲んだ+印で示す）は、陽極から正孔注入層3へ入り、正孔輸送性発光層（赤色発光層）4aから電子輸送性発光層（青色発光層）4bへも入る。そして、青、赤色両発光層4a、4bにて正孔と電子とが再結合してそれぞれの発光層から発光し、両発光層の混色として白色が得られる。

【0061】ここにおいて、正孔輸送性発光層（赤色発光層）4aと電子輸送性発光層（青色発光層）4bとの間の界面において、正孔輸送性発光層4aから電子輸送性発光層4bへ正孔が注入される障壁（エネルギー障壁）Aと、電子輸送性発光層4bから正孔輸送性発光層4aへ電子が注入される障壁（エネルギー障壁）Bと、に違いがある。

【0062】例えば、障壁Aが障壁Bよりも大きいとすると、電子輸送性発光層4bから正孔輸送性発光層4aへ電子が注入され易いため、低電圧の場合、正孔輸送性発光層（赤色発光層）4aでの発光が十分に得られるのに対し、電子輸送性発光層（青色発光層）4bでの発光は不十分となり、赤色がかった白色となる。

【0063】そして、印加電流を高くすべく高電圧とした場合、障壁Aと障壁Bとの相違に関わらず正孔の注入し易さと電子の注入し易さに違いが殆ど無くなり、低電圧時に比べて正孔が正孔輸送性発光層（赤色発光層）4aへ多く注入される。その結果、相対的に電子輸送性発光層（青色発光層）4bでの発光が大きくなる。そのため、低電圧の場合に比べて、青色が強くなった白色が得られる。

【0064】このように、従来の積層発光層タイプの有機EL素子においては、電流値が変わって電子と正孔の供給バランスが崩れると、異なる発光色を有する正孔輸送性発光層4aと電子輸送性発光層4bとの発光量が変化し、両発光層4a、4bの混色において色度変化が生じる。

【0065】この場合、単純には各障壁A、Bのバランスを変えることで上記色度変化を防止することが考えられる。しかし、上記各障壁A、Bは、それぞれ正孔輸送性発光層4a、電子輸送性発光層4bにおける母材により、主に決定される。これら母材は、正孔注入性、電子輸送性や化学的安定性等の面から、自由に変更するには制約がある。

【0066】その点、本実施形態では、上述したように、正孔輸送性及び電子輸送性の両発光層4a、4bにおける電子及び正孔の障壁A、Bに違いが存在してい

も、正孔輸送性及び電子輸送性の両発光層4a、4bの発光色は略同色であるため、電子及び正孔の供給バランスが崩れたとしても、印加電流量の変化や発光時間の経過に伴う発光色の色度変化を防止することができる。

【0067】さらに、本実施形態の好ましい形態によれば、正孔輸送性発光層4aの第1の蛍光材料と電子輸送性発光層4bの第2の蛍光材料とを、共に、同じ濃度比の同じ2種類以上の蛍光材料より構成している。

【0068】そのため、一対の電極2、6間の電流値が変化したり、発光を長時間継続させることにより、両発光層4a、4bにおける電子及び正孔の供給バランスが崩れたとしても、両発光層4a及び4bにおける蛍光材料の発光色は、それぞれ実質的に同じように変化する。よって、本実施形態の好ましい形態によれば、印加電流量の変化や発光時間の経過に伴う発光色の色度変化をより確実に防止することができる。

【0069】また、本実施形態によれば、上述のように、両発光層4a、4bにおいて、母材の固体状態の蛍光ピーク波長が蛍光材料と同じ波長領域か短波長領域にあるため、各発光層4a、4bにて発生した励起子のエネルギーは、各発光層内部にて母材から蛍光材料へ容易に移動でき、両発光層4a、4bにおける蛍光材料の同時発光を効率よく行うことができる。

【0070】また、本実施形態によれば、両発光層4a、4bの各々の母材の固体状態の蛍光ピーク波長を、共に380nm以上510nm未満の範囲、つまりEL素子において通常、青色波長領域とされる範囲にしているため、両発光層4a、4bのエネルギー準位を同程度とでき、正孔及び電子が両発光層4a、4bの界面を越えて両発光層4a、4bに移動しやすくなることができ、両発光層の同時発光が可能となる。

【0071】また、本実施形態では、両発光層4a、4bの各母材の固体状態の蛍光ピーク波長を、可視光領域における最も短波長側である青色波長領域にあるものとしているため、蛍光材料を、青、緑、赤の各色領域つまり可視光領域全域から任意に選択することができる。よって、両発光層4a、4bにおける各蛍光材料の種類や濃度比を適宜変更することで、総合された発光色として白色発光だけでなく、可視光領域における任意な表示色を可能とすることができる。

【0072】また、本実施形態においては、各発光層4a、4bにおいて、蛍光材料は母材に対して1種類あたり0.1wt%~10wt%の範囲で含有することが好ましい。これは、次の理由による。即ち、蛍光材料が10wt%よりも多いと濃度消光が発生する。濃度消光とは、蛍光材料が多くなりすぎること、分子レベルで蛍光材料同士が相接（会合）するようになり、その蛍光材料同士で励起子のエネルギーをやり取りしてしまい、結果的に光としてエネルギーを利用できなくなる現象である。

【0073】逆に、0.1wt%を下回ると蛍光材料の濃度が薄すぎて、蛍光材料のみでなく、母材からの発光になり、上述のように各蛍光材料の総合された発光色により任意の表示色（例えば白色）を得ることができなくなる。本実施形態では、蛍光材料の発光色を任意に変えることで、可視光領域の発光色を網羅できるようにしているため、母材の発光色が支配的となることは好ましくない。また、一般に有機EL素子においては、母材の光へのエネルギー変換効率は蛍光材料よりも低いので、高輝度な発光が得られなくなる。

【0074】また、本実施形態の変形例として、図7(a)に示す様に、基板1の視野方向側の面に偏光フィルタ7を設け、視野方向から入射した外部光が陰極（上部電極）6で反射するのを防止するようにしてもよい。それによって、素子のコントラストが高くなり、視認性を向上させることができる。また、図7(b)に示す様に、基板1と陽極2との間にカラーフィルタや色変換可能な色変換層からなる層8を設け、表示色の多色化を行なうようにしてもよい。

【0075】また、本実施形態において、第1及び第2の蛍光材料を構成する各蛍光材料の固体状態の蛍光ピーク波長を、各発光層4a、4bの母材である正孔輸送性材料及び電子輸送性材料の固体状態の蛍光ピーク波長に対して、同じ波長領域かまたは長波長領域に位置するようにすれば、正孔輸送性材料及び電子輸送性材料の固体状態の蛍光ピーク波長を共に、緑色波長領域としたり、赤色波長領域としても良い。これらの場合、蛍光材料の発光色は可視光領域の中で制約を受けるが、両発光層の界面を超えてキャリアの再結合が行われ、同時発光が可能である。

【0076】次に、本実施形態について、以下の実施例を参照してより具体的に述べるが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0077】

【実施例】（実施例1）本例は、上記図1に示すEL素子100を基に、以下のような構成とした。ガラス基板1上に、ITO膜からなる陽極2を150nm程度の厚さに形成した。正孔注入層3及び正孔輸送性発光層4aの母材である正孔輸送性材料は、共に、上記α-NPD（図4参照、伝導帯最低準位：-2.4eV、価電子帯最高準位：-5.4eV、固体状態の蛍光ピーク波長が400nm以上500nm未満）により構成した。

【0078】正孔輸送性発光層4aのドーパントである蛍光材料（第1の蛍光材料）は、上記ペリレン（図4参照、伝導帯最低準位：-2.75eV、価電子帯最高準位：-5.5eV、固体状態の蛍光ピーク波長が450nm以上460nm未満）と、上記DCM1（図4参照、伝導帯最低準位：-3.5eV、価電子帯最高準位：-5.4eV、固体状態の蛍光ピーク波長が570nm以上610nm未満）とを用いた。

【0079】そして、正孔輸送性発光層4a中に、ペリレンを1wt%の濃度で、DCM1を0.25wt%の濃度で添加した。なお、正孔注入層3の厚さは20nm程度、正孔輸送性発光層4aの厚さも20nm程度とした。

【0080】電子注入層5及び電子輸送性発光層4bの母材である電子輸送性材料は、共に、ベンゾオキサゾールフェライト亜鉛錯体(ZnBOX、図3参照、伝導帯最低準位: -2.9eV、価電子帯最高準位: -5.8eV、固体状態の蛍光ピーク波長が400nm以上480nm未満)により構成した。

【0081】電子輸送性発光層4bのドーパントである蛍光材料(第2の蛍光材料)は、上記第1の蛍光材料と同様、ペリレン及びDCM1を用い、電子輸送性発光層4b中に、それぞれ1wt%及び0.25wt%の濃度で添加した。電子輸送性発光層4bの厚さは5nm程度、電子注入層5の厚さは55nm程度とした。

【0082】本例によれば、正孔輸送性発光層4a及び電子輸送性発光層4bにおいて、蛍光材料ペリレンによる450nmの発光と蛍光材料DCM1による580nmの発光との同時発光により、これらの総合色として色度座標(0.320, 0.350)の色純度のよい白色発光が得られた。この素子の発光特性として、10Vで、5000cd/m²の高輝度な素子が得られた。

【0083】また、本例においては、印加電流量の変化や発光時間の経過に伴う発光色の色度変化を防止できた。図8に印加電流量を変化させた場合の効果の一例を示す。一対の電極2、6間への印加電流量を1mAと100mAと変えた場合でも、ペリレンとDCM1の各ピーク強度は変わらず、発光色の色度変化を防止できた。

【0084】(実施例2)ところで、発光層中の蛍光材料として、例えば、固体状態の蛍光ピーク波長が380nm以上510nm未満である有機化合物、固体状態の蛍光ピーク波長が480nm以上550nm未満である有機化合物、固体状態の蛍光ピーク波長が540nm以上700nm未満である有機化合物というように、3種類もしくはそれ以上の蛍光材料を用いてもよい。本実施例はこのような場合の一例を示すものであり、主として上記実施例1と異なる点を述べる。

【0085】正孔注入層3及び正孔輸送性発光層4aの母材である正孔輸送性材料は共に、上記 α -NPD(図4参照)、電子注入層5及び電子輸送性発光層4bの母材である電子輸送性材料は共に、上記ZnBOX(図3参照)を用いた。各々の発光層4a及び4bにおいて、青色系蛍光材料であるペリレン(図4参照)を1wt%、緑色系蛍光材料であるジメチルキナクリドン(図4参照)を0.8wt%、赤色系蛍光材料であるDCJTB(図4参照)を0.2wt%添加した。

【0086】本例によれば、正孔輸送性発光層4a及び電子輸送性発光層4bにおいて、上記3種類の蛍光材料

の同時発光により、ペリレンによる450nmの発光、ジメチルキナクリドンによる530nmの発光、DCJTBによる630nmの発光の総合色として白色発光が得られた。また、本例においても印加電流量の変化に伴う発光色の色度変化を防止できた。

【0087】(実施例3)本例のEL素子100の概略断面を図9に示す。図9に示すEL素子100は、上記図1に示すEL素子100において、正孔注入層3を正孔輸送性発光層4a側の層3bと、銅フタロシアニン(図3参照)よりなる陽極2側の層3aとの2層3a、3bにより構成し、更に、陰極6を電子注入層5側のLiFよりなる層6aと、その上のAlよりなる層6bとの2層6a、6bにより構成したものである。

【0088】そして、図9においては、ガラス基板1上に、ITO膜からなる陽極2を140nm程度の厚さに形成し、正孔注入層3においては銅フタロシアニンよりなる層3aを厚さ15nm、 α -NPDよりなる層3bを厚さ25nmにて形成した。

【0089】また、正孔輸送性発光層4aの母材である正孔輸送性材料は、 α -NPDを用い、正孔輸送性発光層4aのドーパントである蛍光材料(第1の蛍光材料)は、ペリレンと、上記DCJTBとを用いた。そして、正孔輸送性発光層4a中に、ペリレンを1wt%の濃度で、DCJTBを0.1wt%の濃度で添加した。なお、正孔輸送性発光層4aの厚さは15nmとした。

【0090】電子注入層5及び電子輸送性発光層4bの母材である電子輸送性材料は、共に、BALq(図3参照)により構成した。電子輸送性発光層4bのドーパントである蛍光材料(第2の蛍光材料)は、上記第1の蛍光材料と同様、ペリレン及びDCJTBを用い、電子輸送性発光層4b中に、それぞれ1wt%及び0.3wt%の濃度で添加した。

【0091】また、電子輸送性発光層4bの厚さは20nm、電子注入層5の厚さは40nmとした。また、陰極6における電子注入層5側のLiFよりなる層6aの厚さは0.5nm、その上のAlよりなる層6bの厚さは100nmとした。

【0092】本例による正孔輸送性発光層4aの発光スペクトルと電子輸送性発光層4bの発光スペクトルを、図10に示す。両発光層4a、4bともに、蛍光材料ペリレンによる450nmの発光ピークと蛍光材料DCJTBによる580nmの発光ピークが得られている。つまり、正孔輸送性発光層4aから発光される発光色の発光スペクトルと電子輸送性発光層4bから発光される発光色の発光スペクトルとが同じとなっている。

【0093】特に、正孔輸送性発光層4aでは赤色系(オレンジ色)のDCJTBが比較的少ないため、やや青みを帯びた白色発光であり、電子輸送性発光層4bではDCJTBが比較的多いため、やや黄色味を帯びた白色発光が得られた。このように、両発光層4a、4bか

らの発光色は同じ白色系であった。そして、正孔輸送性発光層4aと電子輸送性発光層4bとの同時発光により、これらの総合色として色純度の良好な白色発光が得られた。

【0094】ここで、図11は、本実施例3と後述する比較例における輝度変化（つまり印加電流の変化）に対する色度変化を示す図であり、横軸に色度座標のX、縦軸に色度座標のYを示している。本例では、輝度を10 cd/m^2 （印加電流を0.3 mA/cm^2 ）としたとき、色度座標（0.32、0.335）の色純度のよい白色発光が得られ、輝度を10000 cd/m^2 （印加電流を100 mA/cm^2 ）としたときも、色度座標（0.31、0.325）の色純度のよい白色発光が得られた。

【0095】このように、本例においては、輝度（印加電流）を変えた場合における発光色の色度変化は、（0.01、0.01）に抑えることができ、一般の表示装置において色度変化が問題無いとされる色度座標変化0.03以下に収めることができた。

【0096】（実施例4）本実施例の構成における上記実施例3と異なる点を述べる。正孔輸送性発光層4aを、 α -NPDを母材として第1の蛍光材料であるペリレンを1wt%、DCJTBを0.2wt%の濃度で添加した。電子注入層5及び電子輸送性発光層4bの母材である電子輸送性材料を共に、ZnBOX（図3参照）により構成した。

【0097】そして、電子輸送性発光層4bにおける第2の蛍光材料としてペリレンとルブレンを用い、電子輸送性発光層4b中に、それぞれ1wt%及び0.3wt%の濃度で添加した。これら以外は、上記実施例3と同様の構成である。本例によれば、正孔輸送性発光層4aからは、色度座標（0.30、0.31）の白色発光が得られ、電子輸送性発光層4bからは、色度座標（0.32、0.34）の白色発光が得られた。

【0098】つまり、本例では、第1の蛍光材料中のDCJTB（オレンジ系統）と第2の蛍光材料中のルブレン（黄色系統）との発光色が厳密には異なっているが、正孔輸送性発光層4aから発光される発光色の発光スペクトルと電子輸送性発光層4bから発光される発光色の発光スペクトルとが略同じとなっており、両発光層4a、4bからの発光色を同じ白色系とすることができ

る。

【0099】本例による正孔輸送性発光層4aの発光スペクトルと電子輸送性発光層4bの発光スペクトルを、図12に示す。正孔輸送性発光層4aでは、蛍光材料ペリレンによる450nmの発光ピークと蛍光材料DCJTBによる580nmの発光ピークが得られている。一方、電子輸送性発光層4bでは、蛍光材料ペリレンによる450nmの発光ピークと蛍光材料ルブレンによる550nmの発光ピークが得られている。

【0100】そして、正孔輸送性発光層4aと電子輸送性発光層4bとの同時発光により、これらの総合色として色純度の良好な白色発光が得られた。本例の場合も、上記実施例3の様に輝度を変えた場合における発光色の色度変化は、両発光層4a、4bからの発光色の色度内の変化、即ち、（0.02、0.03）に抑えることができ、一般の表示装置において色度座標の変化が問題無いとされる色度座標変化0.03以下に収めることができた。

【0101】（比較例）上記実施例4において、正孔輸送性発光層4aにおける蛍光材料をペリレン（添加量1wt%）のみとし、電子輸送性発光層4bにおける蛍光材料をルブレン（添加量0.3wt%）のみとした以外は、上記実施例4と同様の構成とした。

【0102】本例では、図11に示す様に、輝度を10 cd/m^2 （印加電流を0.3 mA/cm^2 ）～10000 cd/m^2 （印加電流を100 mA/cm^2 ）と変えたとき、色度座標は（0.33、0.35）～（0.29、0.30）まで変化し、輝度（印加電流）を変えた場合における発光色の色度変化は、（0.04、0.05）となった。

【0103】このように、本例では、一般の表示装置において色度変化が問題無いとされる色度座標変化0.03よりも大きな変化を生じ、色度変化を防止できていない。

【0104】なお、上記実施形態によれば、従来のように、キャリア再結合領域制御層を設けることなく、同時に2色以上の発光を可能にすることで、結果として制御良く高効率な白色発光を含めた多色発光を得ることが可能であるが、本発明に適用される積層発光層タイプとしては、上記特開平8-78163号公報のように、キャリア再結合領域制御層を介して正孔輸送性発光層と電子輸送性発光層とを積層した構造とし、両発光層を同時発光させるようにしてもよい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施形態に係る有機EL素子の断面構成を示す説明図である。

【図2】上記実施形態に用いられる材料の主骨格を示す図である。

【図3】上記実施形態に用いられる材料の主骨格を示す図である。

【図4】上記実施形態に用いられる材料の主骨格を示す図である。

【図5】ベンゾオキサジアゾールフェライト亜鉛錯体（ZnBOX）の発光スペクトル図である。

【図6】積層発光層タイプの有機EL素子におけるエネルギーダイアグラムを示す図である。

【図7】上記実施形態の変形例を示す概略断面図である。

【図8】実施例1における色度変化防止効果を示す発

光スペクトル図である。

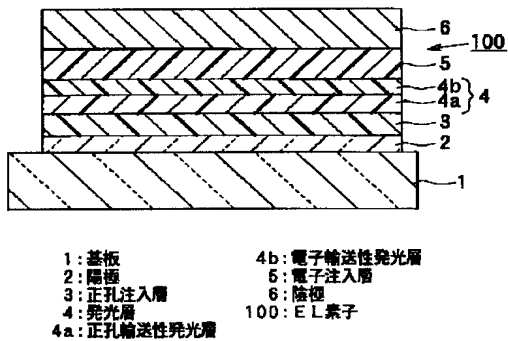
【図9】実施例3に用いた有機EL素子の概略断面図である。

【図10】上記実施例3における正孔輸送性発光層の発光スペクトルと電子輸送性発光層の発光スペクトルを示す図である。

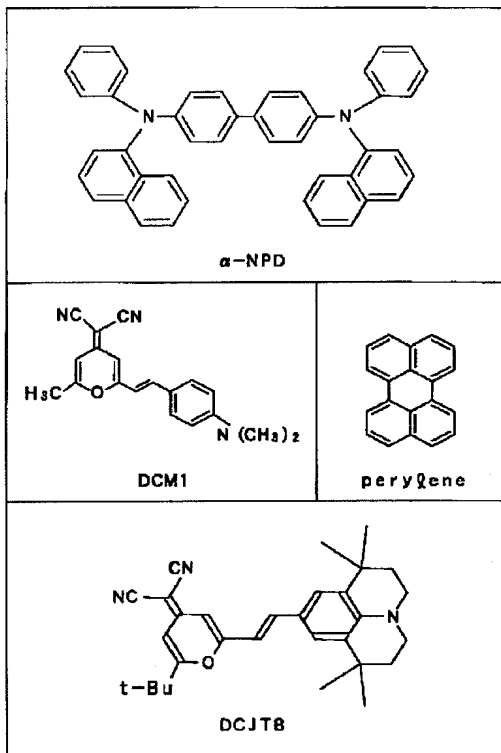
【図11】上記実施例3と比較例における輝度変化に対する色度変化を示す図である。

*

【図1】



【図4】



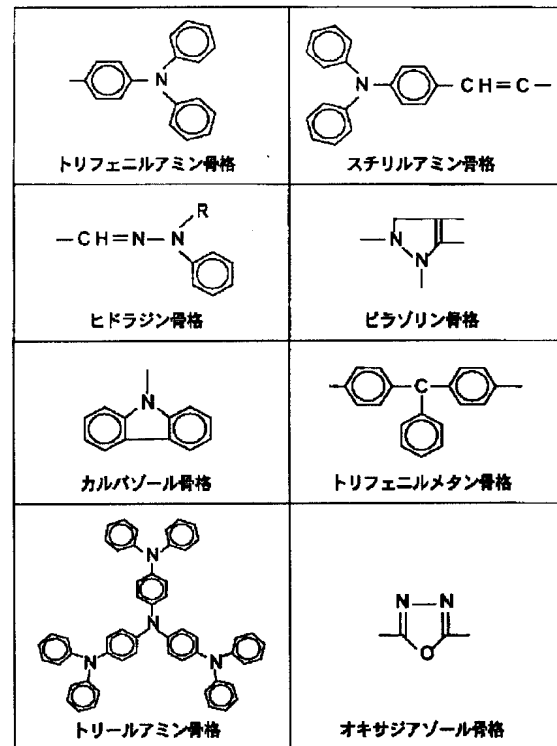
* 【図12】実施例4における正孔輸送性発光層の発光スペクトルと電子輸送性発光層の発光スペクトルを示す図である。

【図13】積層発光層タイプの有機EL素子における発光色の色度変化を示す説明図である。

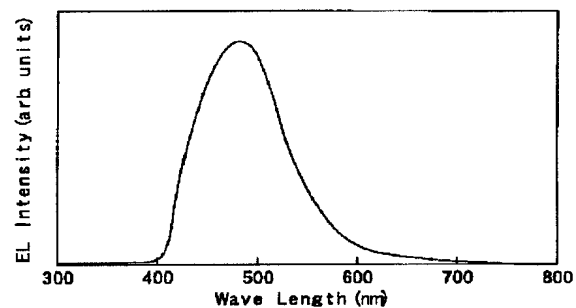
【符号の説明】

2…陽極、4…発光層、4a…正孔輸送性発光層、4b…電子輸送性発光層、6…陰極。

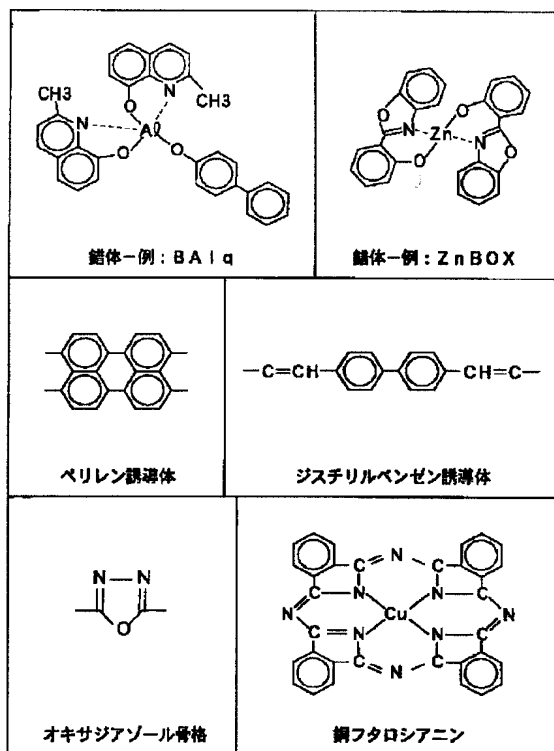
【図2】



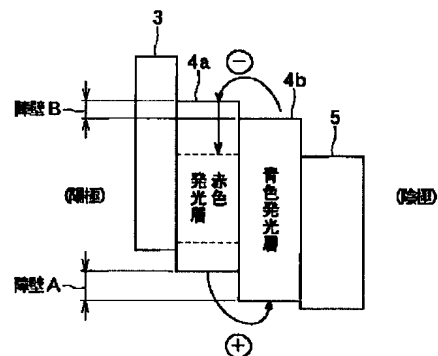
【図5】



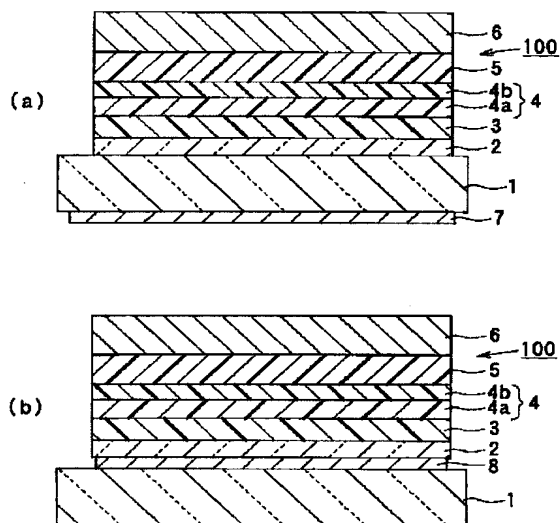
【図3】



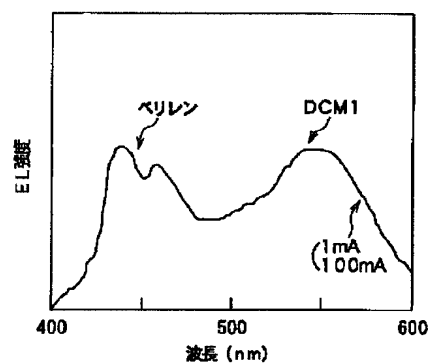
【図6】



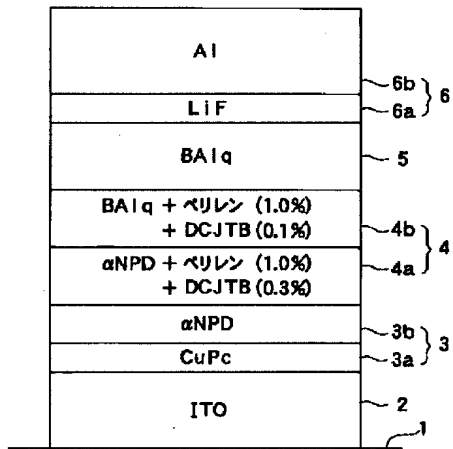
【図7】



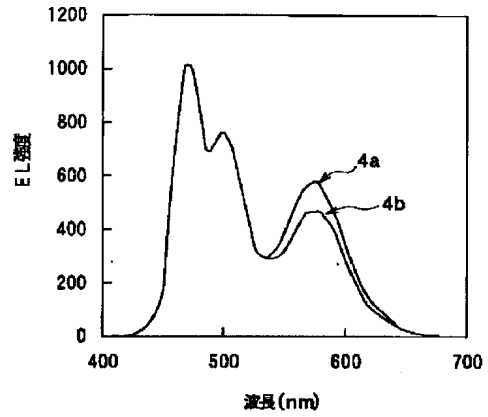
【図8】



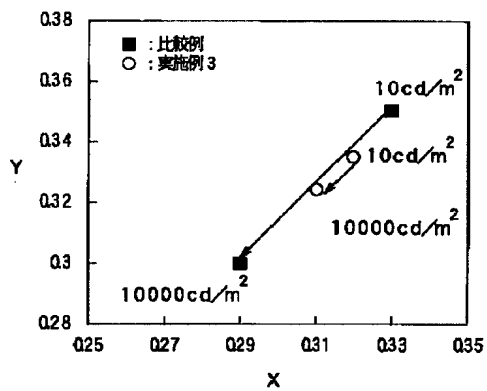
【図9】



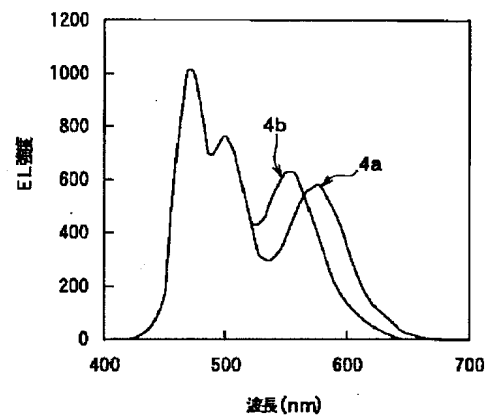
【図10】



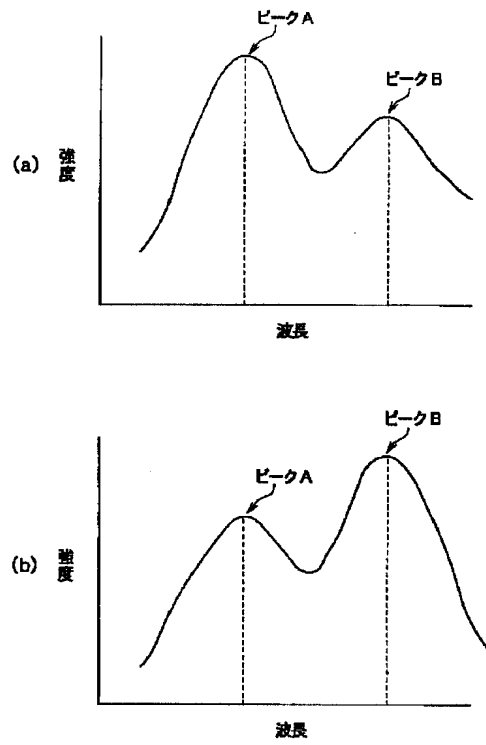
【図11】



【図12】



【図13】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

H 0 5 B 33/14
33/22

識別記号

F I

H 0 5 B 33/14
33/22

テーマコード(参考)

A
D
B